

10/522 273
Rec PCT/PTO 25 JAN 2005
PCT/JP03/10251 #2

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

2.08.03
REC'D 26 SEP 2003
WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2002年 9月 5日

出 願 番 号
Application Number: 特願2002-259755
[ST. 10/C]: [JP2002-259755]

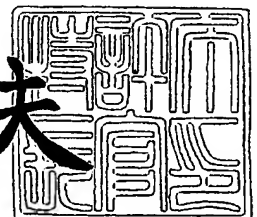
出 願 人
Applicant(s): 株式会社日鉱マテリアルズ

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 9月12日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 TU140904A1

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C25C 1/00

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県北茨城市華川町白場 1 8 7 番地 4 株式会社日鉱
 マテリアルズ磯原工場内

 【氏名】 新藤 裕一郎

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県北茨城市華川町白場 1 8 7 番地 4 株式会社日鉱
 マテリアルズ磯原工場内

 【氏名】 竹本 幸一

【特許出願人】

 【識別番号】 591007860

 【氏名又は名称】 株式会社日鉱マテリアルズ

【代理人】

 【識別番号】 100093296

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 小越 勇

 【電話番号】 0357771662

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 064194

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

 【物件名】 要約書 1

 【包括委任状番号】 9907962

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 高純度硫酸銅及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 硫酸銅結晶を純水に溶解した後、蒸発濃縮を行い、初期に析出する結晶を除去した後、さらに蒸発濃縮することにより結晶化させ、これをろ過して高純度硫酸銅とし、さらに乾燥することを特徴とする高純度硫酸銅の製造方法。

【請求項 2】 硫酸銅を純水に溶解した溶液の初期 pH を 2 ～ 4 とし、初期に析出する結晶を除去した後の溶液の pH を 2 以下にすることを特徴とする請求項 1 記載の高純度硫酸銅の製造方法。

【請求項 3】 初期投入量に対して 0.01 ～ 10 wt % の初期結晶を除去することを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の高純度硫酸銅の製造方法。

【請求項 4】 最終ろ過後のろ液を元の液量の 2 ～ 40 % とすることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のそれぞれに記載の高純度硫酸銅の製造方法。

【請求項 5】 乾燥温度が 40 ～ 100 °C であることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のそれぞれに記載の高純度硫酸銅の製造方法。

【請求項 6】 純度が 99.99 wt % 以上であり、Fe、Cr、Ni 等の遷移金属が 3 wt ppm 以下であること特徴とする高純度硫酸銅。

【請求項 7】 純度が 99.99 wt % 以上であり、Fe、Cr、Ni 等の遷移金属が 3 wt ppm 以下であること特徴とする請求項 1 ～ 5 のそれぞれに記載の方法によって製造された高純度硫酸銅。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、市販の硫酸銅結晶（純度は、例えば 95 ～ 99.9 wt %）を純水に溶解した後、加熱濃縮し、初期析出物をろ過除去して不純物を取り除く工程からなる高純度硫酸銅の製造方法及びこれによって得られた高純度硫酸銅に関する。出発原料は、硫酸銅結晶ではなく、銅を硫酸を含有する酸で溶解したもの、あるいはこれらから製造した硫酸銅結晶を使用しても良い。

【0002】

【従来の技術】

硫酸銅 (Cu_2SO_4) は白色の粉末であるが、一般には五水和物 ($\text{Cu}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) を言い、藍青色の結晶である。

硫酸銅は、電解液、顔料、殺虫剤、防腐剤、媒染剤、電池用材料、医薬などの利用されており、特に半導体装置等の電子部品への電気めっき液として使用される場合には、高純度の硫酸銅が求められている。

一般に市販されている硫酸銅は純度 95～99.9wt%レベルのものであり、これをさらに高純度化し、4N～5Nレベル以上にすることが必要である。

【0003】

従来の技術として、電解液から電析させて回収した電解銅粉を原料とし、これを酸に浸漬することにより、Ni を選択的に溶解除去し、濾過後に銅粉を硫酸に溶解させ、結晶させることによって Ni の低い硫酸銅を得る方法が開示されている（例えば、特許文献1参照）。

また、ニッケルを含む硫酸銅を水溶液とし、これを 80℃ 以上に加熱し、このとき分離沈降してくる硫酸銅結晶と回収し、濃縮再結晶させることによって、ニッケルの含有量の少ない硫酸銅を得る技術が開示されている（例えば、特許文献2参照）。

【0004】

【特許文献1】

特開 2001-10817 号公報

【特許文献2】

特開 2001-31419 号公報

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、市販の硫酸銅結晶を純水による溶解と加熱濃縮により、低コストで不純物を効率的に除去できる高純度硫酸銅の製造方法及びこれによって得られる高純度硫酸銅を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明は、

1. 硫酸銅結晶を純水に溶解した後、蒸発濃縮を行い、初期に析出する結晶を除去した後、さらに蒸発濃縮することにより結晶化させ、これをろ過して高純度硫酸銅とし、さらに乾燥することを特徴とする高純度硫酸銅の製造方法
2. 硫酸銅を純水に溶解した溶液の初期 pH を 2～4 とし、初期に析出する結晶を除去した後の溶液の pH を 2 以下にすることを特徴とする上記 1 記載の高純度硫酸銅の製造方法
3. 初期投入量に対して 0.01～10 wt % の初期結晶を除去することを特徴とする上記 1 又は 2 記載の高純度硫酸銅の製造方法
4. 最終ろ過後のろ液を元の液量の 2～40 % とすることを特徴とする上記 1～3 のそれぞれに記載の高純度硫酸銅の製造方法
5. 乾燥温度が 40～100℃ であることを特徴とする上記 1～4 のそれぞれに記載の高純度硫酸銅の製造方法
6. 純度が 99.99 wt % 以上であり、Fe、Cr、Ni 等の遷移金属が 3 wt ppm 以下であること特徴とする高純度硫酸銅
7. 純度が 99.99 wt % 以上であり、Fe、Cr、Ni 等の遷移金属が 3 wt ppm 以下であること特徴とする上記 1～5 のそれぞれに記載の方法によって製造された高純度硫酸銅

を提供する。

【0007】**【発明の実施の形態】**

市販されている硫酸銅の分析値の例を表 1 に示す。表 1 に示すように、この硫酸銅には、鉄、ニッケル、コバルト等の遷移金属、Ca、Cr、Al 等の不純物がそれぞれ 0.5～10 wt ppm 程度含有されている。また、これら以外にも、数 wt ppm の Na、K などのアルカリ元素、数十 wt ppb の U、Th などの放射性元素の不純物あるいは酸化物等の異物も含有されている。

この硫酸銅を、純水を使用して室温で溶解する。有機物、異物等の不純物が混入している場合には、活性炭処理して有機物、異物等の不純物をろ過し除去する

。この際、A g等の貴金属も除去できる。

有機物、異物等の不純物が混入していない場合には、この活性炭処理は不要である。未溶解の異物等が存在する場合は、ろ布等で除去しても良いが、後工程の初期結晶除去の時でも良い。硫酸銅を純水に溶解した溶液の初期pHを2～4とする。この溶液のpHを2～4とする理由は、硫酸銅の極微細な水酸化物が析出することにより、初期結晶の析出を促すためである。

次に、硫酸銅を溶解した溶液又はろ液を、50～100℃程度の温度に加熱し、蒸発濃縮を行う。

【0008】

【表1】

w t p p m											
	F e	N i	C o	C a	C r	A l	N a	K	U	T h	その他の不 純物の合計
原 料	1 0	3 .	2 .	0 .	4 .	0 .	3	1	0 .	0 .	2 0
		5	0	1 4	5	4 4			0 1	0 2	

【0009】

蒸発濃縮した後、室温に冷却し、結晶を析出させる。この初期結晶には、不純物が多く含有され、析出した結晶は本来青色になるはずであるが、pHが2～4と高いことから、水酸化物が含有されているために緑色を呈している。また、これによって不純物を多く除去できるのである。この際、未溶解の不純物残渣も同時に除去することができる。

また、前記蒸発濃縮の度合を強めることにより、溶液量は減少し、初期結晶の量は増加し、また不純物の除去量も増加するが、ある量を超えると不純物の除去量は、それ以上進まない。

このことから、初期投入量に対して0.01～10wt%の初期結晶（不純物を含む低品位の硫酸銅）を除去することが望ましい。また、使用する原料の純度が悪いほど、初期結晶の除去量を多くすることが望ましい。

【0010】

初期に析出する結晶をろ過・除去した後、ろ液のpHを2以下にする。これは、水酸化物を析出させず、かつ硫酸銅の析出を促すためである。そして、再度50～100°Cの温度に加熱し、蒸発濃縮を行う。

その後、室温まで冷却し、硫酸銅の結晶を析出させ、これをろ過して青色の高純度硫酸銅を得る。

最終ろ過後のろ液は、元の液量の2～40wt%とすることが望ましい。すなわち、未結晶の硫酸銅を含む残液とし、初期結晶で除去できなかったNa、K等の結晶への混入を防ぐためである。乾燥温度は、40～100°Cが好ましい。40°C未満では、吸着水分を除去する時間がかかり過ぎ、また100°Cを超えると、五水塩の付着水が除去され硫酸銅の形態が変わってくるので、好ましくないからである。

以上の工程によって、表1に示す各種不純物は、それぞれ1ppm又は0.1ppm以下に減少し、4N～5Nレベル以上の高純度硫酸銅が得られる。

上記本発明の、高純度硫酸銅の製造方法のフローを図1に示す。

【0011】

【実施例】

次に、本発明の実施例について説明する。なお、本実施例はあくまで一例であり、この例に制限されるものではない。すなわち、本発明の技術思想の範囲内で、実施例以外の態様あるいは変形を全て包含するものである。

【0012】

表1に示す不純物を含有する市販の99.9wt%レベルの硫酸銅($\text{Cu}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)250gを純水1000mlに、室温で溶解した。

次に、これを90°Cで加熱し、水を所定量蒸発させた。次いで、これを室温まで冷却し、初期結晶を析出させ、これをろ過した。

ろ液の量と初期結晶の重量との関係及び最終精製品(硫酸銅)に含まれる不純物含有量(代表的にFeの分析値を示す)との関係を表2に示す。

ろ液(溶液)の量が900mlから600mlとなるように、蒸発させた場合の初期結晶の重量は、蒸発と共に1gから80gと増加した。また、これによって不純物Feの含有量は15ppmから0.6ppmと低下した。

しかし、10 wt %を超える初期結晶を除去しても不純物の低下はなく、硫酸銅の収率が低下するので、初期投入量に対して0.01～10 wt %の初期結晶を除去することが望ましいことが分かった。

【0013】

【表2】

溶液量 (ml)	初期結晶の重量 (g)	精製結晶 (Fe) ppm
900	1	15
800	25	3
700	50	0.8
600	80	0.6

【0014】

次に、上記によって得られた純度を向上させた硫酸銅のろ液を、再度90°Cで加熱し、水を所定量蒸発させた。次いで、これを室温まで冷却し、精製硫酸銅結晶を析出させ、これをろ過した。

蒸発を極端に強めた場合、精製硫酸銅の中にNaやK等の不純物が混入する危険性があるので、途中で蒸発を停止し、残液とした。

ろ液量（溶液量）、精製硫酸銅（ $\text{Cu}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ）の結晶の重量及び精製硫酸銅結晶に含まれる不純物（代表的にNa量で示す）を表3に示す。表3に示すように、蒸発後の溶液量の300～10mlへの減少と共に、精製硫酸銅結晶は150～230gへと増加した。

また、精製硫酸銅結晶中のNa量は0.3～1.0 ppm、さらに精製硫酸銅結晶230gの場合には、5 wt ppmと急増した。このことから、過度な蒸発は、Na、K等の不純物が好ましくないことが分かった。したがって、最終ろ過後のろ液を元の液量の2～40%とすることが望ましい。

【0015】

【表 3】

溶液量 (ml)	精製結晶の重量 (g)	精製結晶 (Na) ppm
300	150	0.3
200	180	0.3
150	200	0.4
100	210	1.0
10	230	5

【0016】

上記硫酸銅の精製工程において、初期結晶を除去する工程で、200ml 蒸発させた場合、さらに精製硫酸銅結晶を析出させる工程で、300ml に濃縮させた場合に、得られた精製硫酸銅の不純物の分析値を表 4 に示す。

この表 4 に示す通り、Fe 0.8wtppm、Ni 0.2wtppm、Co < 0.1wtppm、Ca < 0.1wtppm、Cr 0.1wtppm、Al 0.1wtppm、Na < 0.1wtppm、K < 0.1wtppm、U < 0.001wtppm、Th < 0.001wtppm、その他 < 1wtppm となり、表 1 と対比すれば明らかなように、本発明の実施例に示す簡単な蒸発とろ過工程により、著しい純度向上が確認できた。

これらの不純物は、半導体装置等を製造する場合の回路又は配線等への銅めっきにおいて、特にきらわれる不純物であり、これらの不純物の低減化は極めて有効である。

この硫酸銅結晶を用いて電気めっき及び無電解めっき液を建浴し、半導体ウエハー上に電気銅めっき及び無電解銅めっきを行い、異物（パーティクル）及びトレンチ内の埋め込み特性を測定した。なお、半導体ウエハーの表面には、銅配線を埋め込むためのトレンチが作られ、その表面には TaN なるバリアメタルがつけられている。さらにその上に、スパッタリング又は CVD でつけられた薄い銅の層がある。この上にめっきを実施した。この結果を表 5 に示す。

【0017】

なお、電気めっき及び無電解めっき浴組成及びめっき条件は、次の通りである

(電気めっき浴及びめっき条件)

めっき液として、硫酸銅：20 g/L (Cu)、硫酸：200 g/L、塩酸イオン 60 mg/L (Cl)、添加剤 [光沢剤、界面活性剤] (日鉱メタルプレATING社製：商品名 CC-1220)：1 mL/L を使用した。

めっき条件は、めっき浴温 30°C、陰極電流密度 2.0 A/dm²、陽極電流密度 2.0 A/dm²、めっき時間 1 (min) である。

(無電解めっき浴及びめっき条件)

無電解めっき液として、硫酸銅：4 g/L (Cu)、還元剤：ホルムアルデヒド (37%) 3 mL/L、錯化剤：EDTA・2Na 30 g/L、添加剤 1：シジピリジル 20 mg/L、添加剤 2：ポリエチレングリコール 20 mg/L を使用した。

そして、めっき浴温 70°C、pH 12.2 とし、30 分間めっきした。

【0018】

【表 4】

4-1

wt ppm

	Fe	Ni	Co	Ca	Cr	Al
精製品	0.8	0.2	<0.1	<0.1	0.1	0.1

4-2

wt ppm

	Na	K	U	Th	その他
精製品	<0.1	<0.1	<0.001	<0.001	<1

【0019】

【表 5】

	めっき方法	異物数 (ヶ)	埋め込み特性
実施例	電気めっき	3	良好
	無電解めっき	1	良好
比較例	電気めっき	10	不良
	無電解めっき	8	不良

【0020】

【比較例】

表 1 に示す不純物を含有する市販の 99.9 wt % レベルの硫酸銅を用いて、実施例と同様の条件で電気めっき及び無電解めっきを実施した。

この場合の、異物（パーティクル）及びトレンチ内の埋め込み特性を実施例 1 と同様に測定し、その結果を同様に表 5 に示す。表 5 に示す通り、比較例では電気めっき及び無電解めっきいずれも異物数が増加し、埋め込み特性が不良となった。

【0021】

表 5 に示すように、比較例に比べ、本発明の実施例における異物（パーティクル）は極めて少なく、またボイドや異物巻き込みがなく、埋め込み特性に優れためっき被膜が得られた。

以上から、本発明は、市販の純度 95～99.9 wt % レベルの硫酸銅を、比較的簡単な手法である純水による溶解と加熱濃縮により、低コストで不純物を効率的に取除できるという優れたものであることが分る。そして、これによって得られる高純度硫酸銅は、硫酸銅に含まれやすい遷移金属元素やアルカリ金属元素、放射性元素などを低減させた硫酸銅が効率良く得られることが確認できた。

【0022】

【発明の効果】

本発明は、市販の純度 95～99.9 wt % レベルの硫酸銅を純水による溶解と加熱濃縮により、不純物を効率的に除去でき、低コストで高純度硫酸銅の製造

できるという優れた効果を有する。

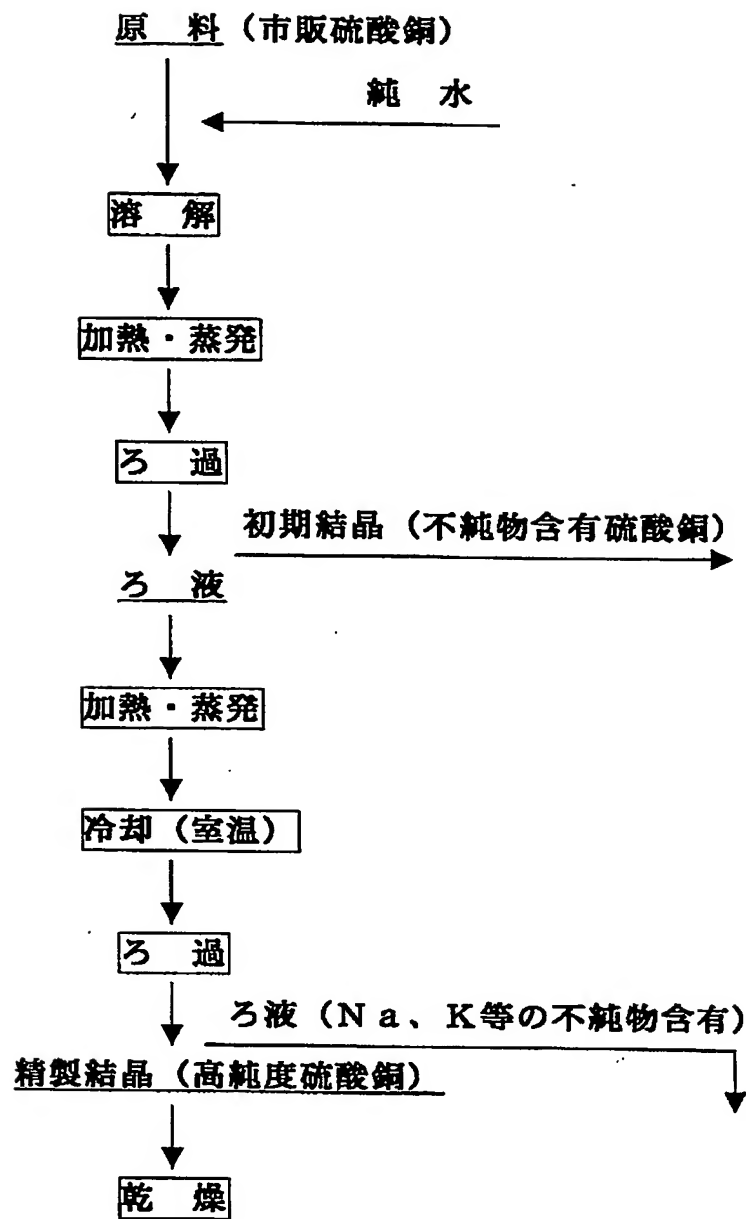
【図面の簡単な説明】

【図 1】

高純度硫酸銅の製造方法のフローを示す図である。

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約書】

【課題】 市販の硫酸銅結晶を純水による溶解と加熱濃縮により、低コストで不純物を効率的に除去できる高純度硫酸銅の製造方法を提供する

【解決手段】 硫酸銅結晶を純水に溶解した後、蒸発濃縮を行い、初期に析出する結晶を除去した後、さらに蒸発濃縮することにより結晶化させ、これをろ過して高純度硫酸銅とすることを特徴とする高純度硫酸銅の製造方法及び純度が 9 9 . 9 9 w t % 以上であり、F e、C r、N i 等の遷移金属が 3 w t p p m 以下であること特徴とする高純度硫酸銅。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-259755
受付番号	50201327372
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成14年 9月 6日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年 9月 5日
-------	-------------

次頁無

特願 2002-259755

出願人履歴情報

識別番号

[591007860]

1. 変更年月日

1999年 8月 2日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都港区虎ノ門2丁目10番1号

氏 名

株式会社日鉱マテリアルズ

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.